

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-271009

(P2001-271009A)

(43) 公開日 平成13年10月2日 (2001.10.2)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マ-ト*(参考)
C 0 9 D 4/02		C 0 9 D 4/02	4 C 0 8 9
A 6 1 K 6/00		A 6 1 K 6/00	Z 4 J 0 1 1
6/083	5 0 0	6/083	5 0 0 4 J 0 3 8
C 0 8 F 2/50		C 0 8 F 2/50	

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-86336(P2000-86336)

(22) 出願日 平成12年3月27日 (2000.3.27)

(71) 出願人 59116/430

株式会社関西新技術研究所

大阪府大阪市中央区平野町4丁目1-2

(72) 発明者 川原 春幸

大阪府東大阪市東山町4番8号 財団法人

臨床器材研究所内

(72) 発明者 牧田 輝夫

京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会

社関西新技術研究所内

(74) 代理人 100062144

弁理士 青山 稔 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物

(57) 【要約】

【課題】 歯科医療の分野において主として天然歯牙の漂白処理後に適用する仕上用の透明性歯牙被覆組成物に関して、歯牙表面に皮膜を形成して、歯牙表面を平滑にして、歯牙の汚染着色を防止ないしは遅延させるための歯牙被覆組成物を提供するものである。

【解決手段】 10～80wt%の多官能アクリレートモノマーと、20～80wt%の低沸点溶剤と、0.4～5wt%の可視光重合開始剤と、を主成分として歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物を構成する。3官能以上のアクリレートモノマーと低沸点溶剤が沸点120℃以下のアクリレートモノマーと可視光重合開始剤のカンファキノンとから成る組成物が利用できる。さらに、燐酸エステル系接着性モノマーを0.1～5wt%添加するのがよい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 10～80wt%の多官能アクリレートモノマーと、20～80wt%の低沸点溶剤と、0.4～5wt%の可視光重合開始剤と、を含有する歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被膜組成物。

【請求項2】 上記組成物が、歯牙漂白後の変色防止材である請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 多官能アクリレートモノマーが3官能以上のアクリレートモノマーである請求項1又は2に記載の組成物。

【請求項4】 低沸点溶剤が沸点120℃以下のアクリレートモノマーである請求項1ないし3のいずれかに記載の組成物。

【請求項5】 可視光重合開始剤がカンファキノンである請求項1ないし4いずれかに記載の組成物。

【請求項6】 上記組成物が、さらに、0.4～3wt%の重合促進剤を含む請求項1ないし5いずれかに記載の組成物。

【請求項7】 上記の多官能アクリレートモノマーが、35～60wt%の4官能以上のアクリレートモノマーであり、上記の低沸点溶剤が、61～36wt%の沸点120℃以下のアクリレートモノマーであり、上記の可視光重合開始剤が、1～3wt%のカンファキノンであり、さらに、1～3wt%の重合促進剤を含有する請求項1に記載の組成物。

【請求項8】 さらに、燐酸エステル系接着性モノマーを0.1～5wt%含有する請求項1ないし7いずれかに記載の組成物。

【請求項9】 上記組成物が、歯牙ブランク防止材又は歯牙う蝕防止材を兼ねる請求項1ないし8のいずれかに記載の組成物。

【請求項10】 上記の多官能アクリレートモノマーと、低沸点溶剤と、可視光重合開始剤と、を遮光された気密容器内で均一溶解させて、請求項1ないし7いずれかに記載の組成物に調製する歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、歯科医療の分野において主として天然歯牙の漂白処理後に適用する仕上用の透明性歯牙被覆組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年の歯科治療においては、歯牙列の審美性を改善しようとする要望が強く、特に若い女性が歯を白くしたいという希望から、美容外科において、歯牙の漂白治療が行なわれている。

【0003】 自然歯牙は、タバコ、コーヒー、茶渋などの嗜好品の有色物質の沈着や、色素生成菌の繁殖により変色または着色される。また、歯牙の変色は、口腔内での補綴金属材料のにより、或いは、有色金属塩の影響に

よる外因性の変色がある。さらに、フッ素など化学物質あるいはテトラサイクリンのような薬剤による影響によっても、歯牙は変色されることがある。さらに、内因性の歯牙変色があり、例えば、加齢や代謝異常や遺伝性によるもの、その他、歯の障害などにより変色する。そして、漂白治療の対象は、外因性変色はもとより内因性変色に対しても適応されている。

【0004】 これら変色歯の審美性改善の手段として、漂白治療は、従来から行なわれている。漂白は、過酸化水素や過酸化尿素など過酸化剤や還元剤やその他、酸やアルカリを使用した薬理作用が利用され、最近では、さらに漂白効果を促進するために、加熱や光照射を併用することもされている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記の自然歯牙の漂白法においては、治療後しばらくすると徐々にタバコや茶渋などの有色物質や色素生成菌が歯表面に沈着して漂白前の色に後戻りすることが多かった。さらに、漂白したがために却って歯牙表面にプラークが付着し易くなるケースが多く認められていた。

【0006】 この原因は、過酸化物その他の漂白剤のエナメル基質への作用により漂白後のエナメル質表面に、多数のミクロ孔その他、種々のミクロ欠陥が発現するためと見られる。漂白により歯牙表面に生じたミクロ欠陥は、一方では、光乱反射面として歯を白く発現させる要素であるが、同時に、口腔内の外来の汚染物質を沈着し易く、歯の着色を促す作用もしていると考えられる。

【0007】 しかも、漂白後の色の後戻りを少しでも軽減するために、施術者においては、漂白作業は、漂白歯の仕上げ研磨に労力と時間を要し、他方、患者には、漂白直後の2日間はコーヒー、コーラ、カレーなどの着色性飲食物を控える必要があるなどの点で、患者にとっても大変煩わしいことなどの難点があった。

【0008】 従来技術として、人工歯牙に関してではあるが、レジン系人工歯牙の表面に滑沢性を付与するための光重合性の組成物は、公知である。例えば、特開昭63-183904号、特開昭63-183905号、特開平3-265612号等には、多官能系アクリルモノマーと溶剤と光重合開始剤とから成る可視光硬化性組成物で、レジン系人工歯牙の表面や、歯冠部内へ充填されたレジンペースト上に塗布して可視光領域で硬化させ、人工歯牙に滑沢性を与えることは開示されている。また、前記特開昭63-183904号等では、着色物を配合した歯牙被覆組成物により（天然歯牙の色を遮蔽して）審美性を求めようとする、歯牙マニキュア、オペカー、変色歯の審美修復材等の天然歯牙への適用についても示唆されている。しかしながら、前記特開昭63-183904号等には、上記の歯牙漂白治療と関連した上記の問題点を解決しようとする試みについては全く示唆されていない。

【0009】本発明は、天然歯牙について、上記の歯牙漂白治療に関連した上記の問題点に鑑み、天然歯牙の表面に透明性皮膜を形成して、歯牙表面を平滑にして、漂白後の歯牙の再汚染による変色を防止しないしは遅延させるための仕上用の透明性歯牙被覆組成物を提供しようとするものである。本発明は、さらに、歯質強化やブラークの付着防止にも有用な歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物を提供することにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明の歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物は、10～80wt%の多官能アクリレートモノマー、20～80wt%の低沸点溶剤及び0.4～5wt%の可視光重合開始剤とを主成分とするものである。

【0011】本発明の歯牙被覆組成物は、多官能アクリレートモノマーには、3官能以上のアクリレートモノマーが好ましく、また、低沸点溶剤には、沸点120℃以下の重合性アクリレートモノマーであるのが好ましい。さらに、本発明は、可視光重合開始剤には、カンファキノンを使用することができる。

【0012】本発明の歯牙被覆組成物は、アクリレート系光硬化性組成物であって、漂白された歯牙表面に塗布することにより、歯牙に対する優れた浸透性を示し、漂白時に歯牙表面に発現するミクロ欠陥をも浸透充填して、歯牙表面に平滑な透明性皮膜を形成する。この皮膜は、硬化により歯牙表面を長期間にわたり平滑性に保つことができる。この平滑な皮膜は、汚染に対して高い抵抗性を示すので、歯牙の汚染着色を防止することができる。これにより、歯牙表面のこの透明な皮膜を介して、漂白された歯牙のきれいな歯白色を長期にわたり維持することができる。

【0013】また、この皮膜の高い汚染抵抗性は、上記のような歯牙漂白後の変色（後戻り変色）防止だけでなく、長期にわたりブラーク付着防止を発現させることができる。さらに、皮膜は、汚染の防止と共に、表面歯質を強化し、耐酸性を有するので、特に、う蝕防止に有効である。

【0014】

【発明の実施の形態】重合性モノマーとして、多官能アクリレートモノマーを使用するが、多官能アクリレートモノマーには、まず、2官能アクリレートモノマーとして、ビスフェノールA-ジグリシジルメタクリレート（Bis-GMA）、トリエチレングリコールメタクリレート、ビスメタクロキシフェニルプロパン（Bis-MEPP）、ジ（メタクリロキシエチル）トリメチルヘキサメチレンジウレタン、エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレンジメタクリレート、1,4-ブタンジオールジメタクリレート、ネオペンチルアルコールジメタクリレート、トリクロロデカンジメタクリレート、グリセ

ロールジメタクリレートなどが使用できる。

【0015】多官能アクリレートモノマーは、3官能アクリレートモノマーとして、例えば、トリス（アクリロキシオキシ）シアヌレート、テトラメチロールメタントリアクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレートなどのアクリレートモノマーが含まれる。

【0016】多官能アクリレートモノマーには、4官能アクリレートモノマーとして、例えば、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、トリメチローメタンテトラアクリレートなどが利用可能である。

【0017】さらに多官能アクリレートモノマーは、ジペンタエリスリトールペンタアクリレートなどの5官能アクリレートモノマーや、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレートなどの6官能アクリレートモノマーも利用可能である。

【0018】本発明の歯牙表面に対する塗布材として、3官能以上のアクリレートモノマーを利用するのが、組成物の3次元硬化を促進し堅固な皮膜を形成し易いので、好ましい。

【0019】上記の多官能アクリレートモノマーの含有量は、10～80wt%とするのが好ましいが、10wt%未満では、硬化皮膜の耐久性が若干低く、80wt%を超えると、一般に粘濁となり均質な塗膜に形成するのが困難と成る。この含有量、漂白歯面への塗布性と硬化被膜の耐久性のバランスの点で30～70wt%、特に、35～60wt%が、被膜形成が均質でかつその硬化被膜の強度が高い等の点で好ましい。

【0020】本発明の歯牙被覆組成物に使用する低沸点溶剤は、上記の多官能アクリレートモノマーに溶解して、漂白歯牙への塗布の際には、塗布されたこの組成物が歯牙表面への浸透を助ける浸透性付与剤としての機能を有するものであり、硬化の過程では、揮発して、重合体を残す。特に、低沸点溶剤は、この組成物の皮膜が硬化する時の発熱により蒸気として蒸発し、このために、蒸気の酸素遮断による被膜の硬化を促進する効果を有するものである。このような溶剤は、沸点100℃以下のものとして、公知のものから選択でき、例えば、メタノール、エタノール、アセトン、酢酸エチルが利用できる。この溶剤が特に沸点100℃以下とする理由は、この組成物が光照射により硬化する際この溶剤は発熱により殆んど蒸発するので、この溶剤が硬化被膜中に混在して被膜の強度低下に影響を及ぼすことがないからである。

【0021】低沸点溶剤は、さらに、120℃以下の低沸点のアクリレートモノマーも適用でき、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレートが使用可能である。溶剤に低沸点の重合性アクリレートモノマーを使用すると、可視光照射時に上記の多官能アクリレートモノマーと反応して重合化するので、塗膜中

に溶剤のまま残存することがなく、硬化した皮膜の滑り性が特に優れている利点がある。沸点を120℃以下とする理由は、この組成物が硬化する時の発生蒸気量が多くなるため、酸素遮断効果の影響で硬化被膜の表面硬化性を促進するのに有利であるからである。

【0022】この低沸点溶剤の含有量は、20～80wt%が好ましい。その含有量が20wt%未満では、本歯牙被膜組成物の歯牙表面のミクロ欠陥等への浸透性が悪くなるだけでなく、この組成物が硬化する時の発生蒸気量が少なく（酸素遮断効果が悪くなり）硬化被膜の表面硬化性に支障が出るためであり、80wt%を超えると、硬化性成分が少なく硬化被膜を形成し難くなるだけでなく、硬化被膜中に本低沸点溶剤が残存し易くなり、硬化被膜強度に悪影響を及ぼすからである。特に、低沸点溶剤の含有量は、漂白歯牙表面への浸透性と硬化被膜の耐久性とのバランスの観点から35～65wt%が好ましい。

【0023】また、本発明に適用される可視光重合開始剤は、光照射により歯牙表面に塗布した歯牙被覆組成物の塗膜を硬化させるために必須であるが、カンファキノ、フルオレノン、ベンジル、 α -アミノアセトフェノン、チオキサントンなどが例示できる。

【0024】可視光重合開始剤の存在下で、歯牙被覆組成物は、400～500 μ mの波長域の可視光線の照射により、酸素の存在下でも迅速に硬化し、硬化被膜を歯の表面に形成する。

【0025】特に、可視光重合開始剤としては、重合活性の点でカンファキノが好ましい。即ち、カンファキノが、特に優れる理由は、酸素存在下での重合抑制の影響を比較的受け難く、しかも、硬化深度が大きいので、深く浸透した部分の硬化をも促進するのに有利であるからである。

【0026】また、可視光重合開始剤の含有量は、0.4～5wt%の範囲が適しているが、3wt%を超えると、歯牙被覆組成物の硬化物が黄色味の強くなる傾向があるので、重合活性と硬化被膜の色調のバランスとを鑑み、その含有量は、1.0～3wt%が好ましい。

【0027】また、本発明の組成物には、可視光重合開始剤と共に、重合促進剤を添加するのが好ましく、重合促進剤は、歯牙表面に塗布した歯牙被覆組成物の塗膜を迅速に光硬化させるために利用される。この重合促進剤としては、助触媒として作用するものから選ばれ、還元剤であるp-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン、ジメチルパラトルイジン、n-ブチルアミン、トリエチルアミン、あるいはp-ジメチルアミノ安息香酸イソamil等が例示できる。この重合促進剤は、特に、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミン等が好ましい。重合促進剤の含有量としては、0.4～3

wt%の範囲が適しているが、3wt%を超えると黄色味が強くなり、0.4wt%未満の場合は重合活性が低下する。

【0028】本発明に係る歯牙漂白後の仕上用の歯牙被覆組成物は、上記組成の多官能アクリレートモノマーと低沸点溶剤と可視光重合開始剤と重合促進剤とから成るが、この組成物の特に好ましい成分とその組成範囲は、35～60wt%の4官能以上のアクリレートモノマーと、61～36wt%の沸点120℃以下のアクリレートモノマーと、1～3wt%のカンファキノと、1～3wt%のp-ジメチルアミノ安息香酸エチル、ジメチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルジフェニルアミンよりなる群より選ばれた重合促進剤とから成るものである。この組成範囲が、歯牙漂白面への浸透性と硬化被膜の耐久性とを兼ね備えて、優れている。

【0029】本発明に係る歯牙漂白後の仕上用の歯牙被覆組成物は、上記組成の多官能アクリレートモノマーと低沸点溶剤と可視光重合開始剤と、好ましくは重合促進剤と、から成るが、さらに、上記光重合開始剤で重合可能な他のアクリレートモノマーを添加することもでき、これにより、歯牙表面皮膜の物理的、化学的性質を改善することができる。

【0030】さらに、本発明の組成物には、接着性モノマーとして、公知の燐酸エステルモノマーを利用することができる。接着性モノマーの少量添加は、歯牙との接着力を高め、硬化被膜の耐久性とを改善することができる。このような燐酸エステルモノマーには、ジフェニル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジメチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジエチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジプロピル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジブチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、ジオクチル(2-メタクリロキシエチル)フォスフェート、2-メタクリロキシエチルアシッドホスフェート、フェニル(2-メタクリロキシエチル)アシッドホスフェートなどを例示できる。

【0031】その燐酸エステルモノマー含有量は、歯牙被覆組成物中に、0.1～5wt%が好ましい。その含有量が、0.1wt%より少ないと、この接着性モノマーは、組成物皮膜の歯牙への接着に寄与しないが、5wt%より多いと、硬化被膜の強度を低下させる恐れがある。その含有量は、接着性と被膜強さの兼ね合いから、0.2～2wt%がさらに好ましい。

【0032】本発明の歯牙被覆組成物は、上記の配合の多官能アクリレートモノマー、低沸点溶剤、可視光重合開始剤、及び、所要の添加剤から調製されるが、低沸点溶剤が揮散や組成物のゲル化が起こらないように遮光性の気密容器内で混合して調製するのがよい。調製した組成物は、同様に、遮光性の気密容器内で貯蔵や輸送するのが好ましい。

【0033】本発明の歯牙被覆組成物の適用に当たっては、対象となる歯牙の表面には、予め、漂白処理が行なわれ、歯牙は白色の色調にされる。漂白処理は、過酸化水素や過酸化尿素などの酸化剤のほか、例えば、還元剤や、酸溶液、アルカリ溶液など、従来の他の漂白剤も使用できる。

【0034】漂白後の歯牙には、本発明の歯牙被覆組成物が塗液として塗布される。塗布方法は特に、問わないが、例えば、塗布作業には、小筆などでできるだけ薄くかつ均質に塗布するのが好ましい。

【0035】歯牙表面に塗布した組成物の塗膜には、可視光を照射して、皮膜に硬化させる。この照射光源には、可視光領域で高出力の光照射器（例えば、クリエティブ（株）製：品名「キュアリングライトマッハ」、又は、デジタル・メディカル・ダイアグノスティックシステム社（DMD社）製：品名「アボロ95」が利用可能）を使用して、短時間で、特に数秒程度で、照射操作を終えることが可能である。この可視光照射器は、漂白作業に使用する光照射器と兼用することもできる。

【0036】塗布面は、歯牙の漂白処理後、本発明の歯牙被覆組成物の塗布に先立って、予め乾燥剤（揮発性用溶剤）を使用して歯表面の水分をできる限り少なくしておくのが、歯牙表面への接着性や被膜耐久性などの点で好ましい。また、歯牙の漂白後、本発明の歯牙被覆組成物塗布に先立って、漂白した歯牙表面をさらにエッチング処理（例えば、燐酸溶液によるエッチング）をしておくのが好ましく、エッチングは、本歯牙被覆組成物の塗膜の歯表面への接着性をより強固にするために有効である。

【0037】このようにして、本発明の漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物は、漂白後の歯牙へ塗布されて、歯牙表面組織へ浸透して、漂白により生じたマイクロ欠陥を埋めて表面を滑らかに被覆すると共にマイクロ欠陥に浸透充填した塗液硬化物をマイクロアンカーとし強固に根付

かせ、表面において硬化被膜の歯牙への密着性を高めているので、塗布後長期に及ぶ皮膜耐久性を備えている。これにより、漂白後の変色（後戻り変色）防止が長期にわたり有効に防止できる。さらに加えて、この皮膜は、歯牙表面のエナメル質など歯質を補強することになり、う蝕に対する抵抗性を有効に発現し、さらに、プラーク付着をも防止するのに有効である。

【0038】本発明の歯牙被覆組成物は、天然歯に対して漂白後の仕上用・後戻り変色防止用としてのみならず、う蝕予防用の塗布材としても有効であり、プラーク付着防止剤としても利用できる。さらに、本発明の歯牙被覆組成物は、歯牙表面上の塗膜が、外部刺激に対する遮断効果を有するので、知覚過敏防止用の塗布材としても利用できる。

【0039】さらに、う蝕などにより抜髄して生活歯牙固有の光沢を失った天然歯に対しても、表面塗布することにより、光沢付与を兼ねた補強材などとして活用でき、審美歯科材料として大変有用である。

【0040】

【実施例】〔実施例1〕下記表1に示す成分を完全密閉型の褐色瓶中でよく攪拌しながら歯牙被覆組成物を配合調製した。抜歯した歯牙表面を十分に水洗後、35%過酸化水素水に5時間浸漬して漂白し、さらに十分に水洗した後アセトンで歯牙表面を脱水した。その歯牙表面上記の各組成物を小筆にて薄く塗布し、歯科用可視光線照射器（DMD社製造：型式アボロ95）を使用して、塗布面の約3mm上方から3秒間光照射する操作を3回繰り返した。可視光線照射前の歯牙表面の濡れ状況、可視光線照射後の被膜の硬化状況及び硬化被膜の表面硬化性を肉眼と触感で観察した。それらの結果を表1に示した。

【0041】

【表1】

例 No	多官能アクリレート		低沸点溶剤		可視光重合開始剤		塗布液の歯面への浸透状況	被膜形成状況	硬化被膜の表面硬化性
	種類	重量部	種類	重量部	種類	重量部			
1	トリメチロールプロパントリメタクリレート	60	メチルメタクリレート	40	カンファキノ	2.0	良好	堅固な均質被膜	十分に堅く光沢あり
2	テトラメチロールメタントリアクリレート	70	エチルメタクリレート	80	カンファキノ	1.5	良好	堅固な均質被膜	十分に堅く光沢あり
3	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、 トリエチレングリコールジメタクリレート	40 20	エチルアルコール	40	カンファキノ	2.5	良好	堅固な均質被膜	十分に堅く光沢あり
4	ジ(メタクリロキシエチル)トリメチルヘキサメチレン、 ジウレタンネオペンチルグリコールジメタクリレート	40 10	メチルメタクリレート	50	カンファキノ	1.7	良好	堅固な均質被膜	十分に堅く光沢あり
5	ペンタエリスリトールトリメタクリレート	40	メチルメタクリレート	60	フルオレノン	2.0	良好	堅固な均質被膜	十分に堅く光沢あり
比較例1	—	—	メチルメタクリレート	100	カンファキノ	8.0	良好	被膜形成なし	被膜形成なし
比較例2	— (ヒドロキシエチルメタクリレート)	(60)	メチルメタクリレート	40	カンファキノ	1.8	良好	被膜堅さ不足	表面硬化性不良
比較例3	ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート	90	エチルアルコール	10	カンファキノ	2.3	不良	被膜厚さ不均質	表面硬化性不良
比較例4	トリメチロールプロパントリメタクリレート	50	エチルメタクリレート	50	フルオレノン	0.3	良好	被膜堅さ不足	表面硬化性不良

注：各条件とも硬化促進剤としてp-ジメチルアミノ安息香酸エチルを2重量部配合

【0042】表1より、サンプル1～5は、10～80wt%の多官能アクリレートモノマーと、20～80wt%の低沸点溶剤と、0.4～5wt%の可視光重合開始剤と、を主成分として構成した歯牙被覆組成物であるが、それぞれ表面まで十分に硬化した堅固な均質被膜が形成されたことが判る。

【0043】多官能アクリレートを含まず、低沸点アクリレートと可視光重合触媒との配合(比較例1)では被膜形成ができなかった。単官能アクリレートと該モノマーの低沸点溶剤と可視光重合開始剤との配合(比較例2)でも本目的に適った堅固な被膜の形成能は得られないことが判る。

【0044】また、多官能アクリレートモノマーと可視光重合開始剤とに、20wt%未満の低沸点溶剤量を配合した組み合わせの例(比較例3)も、歯面への浸透性が不十分であり、且つ、硬化した被膜が不均質で、さらに、表面硬化性も不十分であることが判る。他方、比較例4に示す如く、可視光重合開始剤が0.4wt%未満の量でも、被膜形成が不十分であることが判る。

【0045】[実施例2] 実施例1の要領により調製した本発明の歯牙被覆組成物と、比較例組成物を塗布した

各歯牙につき、その皮膜形成した測定該当部の5ヶ所を分光光度計(ミノルタ製：分光光度計CM-2022)にて測色し、その平均値 L_0 、 a_0 、 b_0 を測定し、次いで、色素ローズベンガルの0.2%水溶液中に37℃で浸漬し保持した。

【0046】そして、一定時間後に前記と同要領にて各々の歯牙表面の測色を行いその平均 L 、 a 、 b を測定し、染色液浸漬前の平均 L_0 、 a_0 、 b_0 との差 ΔE は、次式で求めて、5以上の変色が発現するまでの期間を測定した。

$$\Delta E = \left[(L - L_0)^2 + (a - a_0)^2 + (b - b_0)^2 \right]^{1/2}$$

【0047】さらに、別途、抜歯した歯牙表面を、実施例1と同要領で3.5%過酸化水素で5時間漂白し、水洗と乾燥後に、漂白面を研磨用ポイントで表面研磨し、さらに、48時間水中保管した歯牙のサンプル(未塗布)を準備し、比較例5として同様の実験に供した。試験結果を表2にまとめた。

【0048】

【表2】

サンプル No	塗布後、色素液浸漬試験前 の歯面の表面状況	色素液浸漬試験開始後ΔEが5 以上になるまでに要する期間	
		色素液温度 37℃	色素液温度 50℃
1-1	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	1ヶ月以上
1-2	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	1ヶ月以上
1-3	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	20日
1-4	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	20日
1-5	平滑でやや光沢あり	2ヶ月以上	20日
比較例1	殆ど薄膜化せず	1日	2時間
比較例2	光沢のない平坦した面	3日	1日
比較例3	不均質で凹凸あり	1週間	3日
比較例4	光沢のない面	5日	2日
比較例5 (未塗布)	漂白面(研磨済)	2日	3時間

【0049】表2においては、従来法の未塗布の比較例5が、歯牙の漂白後の表面研磨操作に労力を費やして、しかも、37℃色素液中に浸漬するまでに48時間を保持したにもかかわらず、浸漬して1日後には既にΔEが5以上に変色したことが認められる。

【0050】これに対して、表2より、本発明のサンプル1～5を使用した歯牙は、歯牙の漂白後、その表面研磨操作を行うことなく、本発明の歯牙被覆組成物を塗布した直後から上記の色素液中に37℃で浸漬保持し、しかも、その後2ヵ月間の浸漬期間を経過したが、それにもかかわらず、ΔEが5以下であり、表面が変色するのが殆ど認められなかった。他方では、本発明範囲外の組成物（比較例1～4）を塗布した歯牙は、比較的短期間でΔEが5以上となり変色が進行した。

【0051】[実施例3] 浸漬する染料液の保管温度条件を50℃とすることを除いて、実施例2と同要領にて試験を行った。その結果についても表2の通り、全体の傾向としては実施例2の結果と同様である。さらに、本発明の範囲内のサンプル1～5を塗布した歯牙は、本発

明の多官能アクリレートモノマーとしては3官能以上の多官能アクリレートモノマーを適用し、低沸点溶剤としては沸点が120℃以下のアクリレートモノマーを使用し、さらに、本発明の可視光重合触媒としてはカンファキノンを適用したときに、漂白後の歯牙の変色防止が、一層効果的であることが判る。

【0052】[実施例4] 実施例1のサンプル3の組成物100重量部に、フェニル（2-メタクリロキシエチル）アシッドホスフェートを2重量部を添加して、その組成物をサンプル6とした。サンプル4の組成物100重量部に対しジフェニル（メタクリロキシエチル）ホスフェートを1重量部を添加した組成物をサンプル7とした。これらサンプル6と7は、実施例1の方法と同じ要領で、漂白歯に塗布し、実施例3に記載されたと同要領で、50℃の0.2%ローズベンガル水溶液に浸漬し、変色状況を実施例2記載の方法にて測定した。その結果は表3の通り。

【0053】

【表3】

サンプル No	主成分	添加した磷酸エステル系接着性単量体		色素液浸漬試験開始 後ΔEが5以上になる までに要する期間 (色素液温度50℃)
		種類	添加量 (重量部)	
6	サンプル3と 同じ	フェニル（2-メタクリロキシエチル）アシッドホスフェート	2	1ヶ月以上
7	サンプル4と 同じ	ジフェニル（メタクリロキシエチル）ホスフェート	1	1ヶ月以上

【0054】表3より、上記の磷酸エステルモノマーを添加したサンプル6、7は、その基剤としてのサンプル3、4（表2）に比して変色防止効果が高いことが認められる。

【0055】[実施例5] 抜歯された歯牙のなかで抜歯のため既に光沢を失った天然歯牙を十分に水洗した後、アセトンで歯牙の表面を脱水した。その歯牙表面に実施例1のサンプル2を小筆にて薄く塗布した。次に歯科用可視光線照射器（実施例1と同様：アポロ95）を使用し、それぞれの塗布面の約5mm上方から3秒間の光照射を3回繰り返した。その後その歯牙表面を観察すると健全歯以上に光沢な面が発現した。その歯牙を37

℃水中に浸漬前し、1ヶ月後にその表面を観察したが、歯牙表面の光沢度は十分に維持されていた。

【0056】

【発明の効果】本発明の歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物は、所定組成の多官能アクリレートモノマーと、低沸点溶剤と、可視光重合開始剤とを主成分として含有するので、漂白歯牙に塗布し十分に浸透させた後可視光照射をするだけで、上記特性を有する皮膜を硬化させ、定着することができる。

【0057】本発明の歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物は、歯牙上に形成した表面皮膜が、漂白歯牙への浸透性を有し、歯牙表面を平滑にして、汚染を防止な

いしは遅延させて、漂白後の色戻りを防止することができる。

【0058】本発明の歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物は、光照射による硬化被膜の形成後は歯牙表面を長期間にわたり平滑に保つことにより、仕上げ研磨を省略し得て、仕上げ後に患者が食べ物について特別な注

意を払う必要もなく、しかも長期間にわたり漂白歯牙の変色（後戻り変色）防止することができる。

【0059】本発明は、さらに、歯質強化やブラークの付着防止にも有用な歯牙漂白後仕上用の透明性歯牙被覆組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 安田 徳元
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会
社関西新技術研究所内
(72)発明者 大島 賢太郎
京都府京都市下京区中堂寺南町17 株式会
社関西新技術研究所内
(72)発明者 川原 大
大阪府東大阪市東山町4番8号 財団法人
臨床器材研究所内

(72)発明者 中井 宏昌
大阪府東大阪市東山町4番8号 財団法人
臨床器材研究所内
Fターム(参考) 4C089 AA06 AA20 BC02 BC03 BC05
BD04 BD05 BD10 CA09
4J011 AA05 AC04 QA03 QA12 QA13
QA14 QA15 QA18 QA22 QA23
QA24 QA27 SA05 SA42 SA63
SA64 SA72 SA78 SA82 UA02
VA01 VA05 WA02
4J038 FA121 FA161 FA171 FA212
JA34 KA03 KA04 KA06 LA02
NA01 PA17 PB01 PC05